

**Abstract of Patent Publication (unexamined) No. 2000-343875**

Publication of unexamined Japanese application number: 2000-343875

Date of publication of application: 12.12.2000 (December 12, 2000)

Application number: 11-157089

Date of filing: 3.6.1999(June 3, 1999)

Title of the invention: FLUID COATING TOOL

Applicant: MITSUBISHI PENCIL CO., LTD.

Inventor: TAMOTSU EGUCHI, KENJI SATO, MAKOTO ONO

**Abstract:**

**PROBLEMS TO BE SOLVED:** To provide a fluid coating tool, wherein fluid coating liquid including colorants and the like in a volatile solvent with low polarity is excellent in backflow prevention effect without being influenced by the change of outside air temperature and acquires smooth discharge effect, which is easily used.

**MEANS TO SOLVE THE PROBLEMS:** The fluid coating tool is characterized in that volatile organic solvents such as a methylcyclohexane and the like are stored in the storage tube of the coating tool provided with outflow control function of fluid coating liquid in its end, and the fluid coating liquid has refractory liquid materials such as an ethylene oxide adduct of diglycerol and the like incompatible with the fluid coating liquid stored as a movable plug for the terminal portion of the fluid coating liquid in the contact state, wherein the inside of the rear storage tube of the movable plug is open to the air.

This is English translation of ABSTRACT OF JAPANESE PATENT PUBLICATION (unexamined) No. 2000-343875 translated by Yukiko Naka.

DATE: July 25, 2006

FAÇADE ESAKA BLDG. 23-43, ESAKACHO 1CHOME, SUITA, OSAKA, JAPAN



Yukiko Naka

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-343875

(P2000-343875A)

(43)公開日 平成12年12月12日 (2000.12.12)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
B 4 3 K 7/02  
A 4 5 D 34/04  
B 0 5 C 17/00  
B 4 3 K 8/02  
B 6 5 D 83/00

識別記号  
5 4 0

F I  
B 4 3 K 7/02  
A 4 5 D 34/04  
B 0 5 C 17/00  
B 4 3 K 8/02  
B 6 5 D 83/00

テマコト<sup>®</sup>(参考)  
B 2 C 3 5 0  
5 4 0 3 E 0 1 4  
4 F 0 4 2  
F  
J

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-157089

(22)出願日 平成11年6月3日(1999.6.3)

(71)出願人 000005957  
三菱鉛筆株式会社  
東京都品川区東大井5丁目23番37号  
(72)発明者 江口 保  
群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式  
会社群馬研究開発センター内  
(72)発明者 佐藤 賢治  
群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式  
会社群馬研究開発センター内  
(74)代理人 100112335  
弁理士 藤本 英介 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 流動体塗布具

(57)【要約】

【課題】 低極性の揮発性溶媒に色材等を含有させた流動体塗布液が外気温の変化に左右されることなく逆流防止効果に優れ、且つ、スムーズな吐出効果がなされて使いやすい流動体塗布具を提供すること。

【解決手段】 先端に流動体塗布液の流出抑制機能を具备する塗布具の収容管内に、メチルシクロヘキサン等の揮発性有機溶媒を含有する流動体塗布液が収容され、かつ、該流動体塗布液とは相溶性のないジグリセリのエチレンオキサイド付加物等の難揮発性液状物が流動体塗布液の末端部可動栓として接触状態で収容され、該可動栓の後方収容管内が大気開放されていることを特徴とする流動体塗布具。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】先端に流動体塗布液の流出抑制機能を具備する塗布具の収容管内に、下記A群：n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、トルエン、キシレンから選ばれる少なくとも一種以上の有機溶媒を含有する流動体塗布液が収容され、かつ、該流動体塗布液と相溶性のない下記B群：グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリブロビレングリコール、アルキレングリコールアルキルエーテル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、グリセリンのアルキレンオキサイド付加物、ジグリセリンのアルキレンオキサイド付加物、ポリグリセリンのアルキレンオキサイド付加物から選ばれる少なくとも一種以上の難揮発性の液状物が流動体塗布液の末端部可動栓として接触状態で収容され、該可動栓の後方収容管内が大気開放されていることを特徴とする流動体塗布具。

【請求項2】流動体塗布液は、構造粘性付与剤が添加された温度25°C、剪断速度400S<sup>-1</sup>において200mPa·S以下、剪断速度5S<sup>-1</sup>において300mPa·S以上の粘性を有するゲル状物である請求項1記載の色材含有塗布具。

【請求項3】末端部可動栓は、難揮発性の液状物に構造粘性付与材が添加されたゲル状構造粘性体である請求項1又は2に記載の流動体塗布具。

【請求項4】末端部可動栓は、難揮発性の液状物を円柱状のスponジ状連続多孔体に含浸させたものである請求項1又は2に記載の流動体塗布具。

【請求項5】構造粘性付与剤が、微粉末シリカ、有機処理ペントナイト、1,2ヒドロキシステアリン酸及びその誘導体、硬化ひまし油及びその誘導体、N-ラウロイル- $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジ- $n$ -ブチルアミド、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスから選ばれる少なくとも一つである請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の流動体塗布具。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、流動体塗布具、特にサインペン、ボールペンを含めた筆記具、修正具、接着剤塗布具、化粧具等に用いられる流動体塗布具に関する。

## 【0002】

【従来の技術】流動体塗布液の飛散防止、揮発防止のために、従来より流動体を収容したパイプ状容器内の流動体末端部に、液状の可動栓を生のまま具備したボールペン等の塗布具が広く知られている。しかしながら従来のかかる液状の可動栓としては鉛筆油、シリコーンオイル、エステル油、ポリブテン等の不揮発性オイルを主成分としたものが用いられているが、水のような高極性の

揮発性液体を配合したインクには揮発防止効果があるものの、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンといった低極性で揮発性の有機溶媒を配合したインクでは液状の可動栓と相溶してしまったり、可動栓を通過して揮発してしまうという問題があり実用化に至っていない。なお低極性で揮発性の有機溶媒は、インク配合により描線が速く乾きやすいため、非吸収面での固着性が強く、修正液を使うと水性インクのブリードが起こりにくいこと等の点で好ましい。

【0003】また、シリコーンゴム等を用いた固体の可動栓もあるが、前述の低極性で揮発性液体を配合した流動体では揮発防止効果が不十分であり、またゴムが膨潤して可動出来なくなるといった問題があった。また、上記の低極性で揮発性の有機溶媒を配合したインクを封入した修正具等の塗布具では、可動栓を設けないで容器が密閉されたタイプの物も提案されている。しかしながら、この場合外気温の変化によって内圧が変わり、例えば高温時には内圧が上がり使用時にインクが出過ぎ、また低温時には内圧が下がりインクがなかなか出てこないという不具合があった。その他、色材にカーボンブラックや二酸化チタンといった顔料を用いたインク流動体では、これらの顔料が時間と共に沈降してしまうため使用時に塗布具を激しく振り再度攪拌しなければならないといった不具合があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、描線の乾燥性、固着性、ブリードが起こりにくい等の点でインク配合に好適とされるキシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンといった低極性の揮発性溶媒を使用し色材等を含有させた流動体塗布液が外気温の変化に左右されることなく逆流防止効果に優れ、且つ、スムーズな吐出効果がなされて使いやすい流動体塗布具を提供することを目的とする。また、本発明の付随的な目的は、色材等の沈降抑制と被塗布体上での「にじみ」が抑制でき、流動体塗布液の長期間にわたる品質劣化を防止する効果に優れた流動体塗布具を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を達成するために、先端にボールペン型チップ、ニードルバルブ等の塗布液の流出抑制機構を具備する塗布具の収容管内に収容する流動体塗布液と液状可動栓との組み合わせを種々検討した結果、流動体塗布液と相溶しない高極性かつ難揮発性である液状物を可動栓として具備するとともに、可動栓の後方を大気開放させることによってその目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明の流動体塗布具は、先端に流動体塗布液の流出抑制機能を具備する塗布具の収容管内に、下記A群：n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-

オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、トルエン、キシレンから選ばれる少なくとも一種以上の有機溶媒を含有する流動体塗布液が収容され、かつ、該流動体塗布液と相溶性のない下記B群：グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリブロビレングリコール、アルキレングリコールアルキルエーテル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、グリセリンのアルキレンオキサイド付加物、ジグリセリンのアルキレンオキサイド付加物から選ばれる少なくとも一種以上の難揮発性の液状物が流動体塗布液の末端部可動栓として接触状態で収容され、該可動栓の後方収容管内が大気解放されていることを特徴とする。

【0007】上記本発明の流動体塗布液は、構造粘性付与剤が添加された温度25°C、剪断速度400S<sup>-1</sup>において200mPa·S以下、剪断速度5S<sup>-1</sup>において300mPa·S以上の粘性を有するゲル状物とすることが望ましい。これによって、流動体塗布液に色材として重たい顔料（酸化チタン等）を配合している場合の顔料分の沈降を抑制し易く、又、紙等の被塗布体にインキ（流動体）を塗布した場合、構造粘性を有することにより被塗布体上の「にじみ」が抑制できる効果がある。

【0008】また上記本発明の末端部可動栓は、難揮発性の液状物に構造粘性付与剤が添加されたゲル状構造粘性体とすることが望ましい。これによって、ゲル状構造粘性体の可動栓が流動体塗布液への移行が起りにくくなり、逆流防止体としての品質を維持でき、流動体塗布液の長期間の品質劣化を防止する効果がある。

【0009】さらに、上記本発明の末端部可動栓は、難揮発性の液状物を円柱状の連続多孔体に含浸させたものであることが望ましい。これによって、可動栓の耐衝撃性が高まり、スポンジ等の連続多孔体中で難揮発性の液状物の流动が抑制され、物理的にも流動体塗布液とはさらに交わりにくくなり、逆流防止体としての品質を維持でき、流動体塗布液の長期間の品質劣化を防止する効果がある。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。先ず、本発明で対象とする流動体塗布具とは、サインペン、ボールペン等を含めた筆記具、修正具、接着剤塗布具、化粧具等である。かかる流動体塗布具の先端には、通常、使用時に流動体が出過ぎたり、出にくくなるのを防止する流動体塗布液の流出抑制機能が具備される。例えば、流動体（インキ等）がゲル状である場合には、構造粘性破壊手段を有するボールペン型チップや、弾撥体で前方の座部に突出付勢させて先端孔を閉塞保持する弁付き塗布体又はニードルバルブ等の流出抑制機能を具備させたものが好ましい。

#### 【0011】かかる塗布具のパイプ状容器からなる収容

管内に塗布される流動体が収容される。塗布される流動体としては、下記A群：n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、トルエン、キシレンから選ばれる少なくとも一種以上の有機溶媒に、カーボンブラックや二酸化チタン等の顔料・染料等の色材その他を溶解もしくは分散させたものである。ここで使用されるA群に共通の特性としては、20°Cにおける蒸気圧が1mmHg以上、かつ、溶解度パラメーターδが10以下に相当する低極性で比較的揮発性の高い有機溶媒である。本発明ではかかる低極性で揮発性の有機溶媒に、用途に応じて色材や構造粘性付与剤、溶剤に可溶な増粘材・バインダーとしての樹脂類、界面活性剤類、香料その他任意の添加剤を配合したものを使用することができる。これらの配合量については、例えば有機溶媒20~85部、顔料等の色材10~60部、樹脂類その他が5~30部程度の配合組成物とすることが望ましい。

【0012】本発明では、上記した塗布する流動体をそのまま使用してもよいが、好ましくは特にゲル状粘性体として使用することが望ましい。ゲル状粘性体とするには、上記した流動体に構造粘性付与剤を配合する。通常粘性付与剤として多種多様の物質が使用されているが、本発明者による検討の結果によると上記のA群からなる有機溶媒に対しては、微粉末シリカ、有機処理ペントナイト、1,2ヒドロキシステアリン酸及びその誘導体、硬化ひまし油及びその誘導体、N-ラウロイル-α, ジージ-ノ-ブチルアミド、バラフィンワックス、ポリエチレンワックスから選択された少なくとも一つの使用が有効であった。

【0013】かかる構造粘性付与剤を含有させたゲル状粘性流動体の粘度が25°Cで剪断速度400S<sup>-1</sup>において200mPa·S以下であり、剪断速度5S<sup>-1</sup>において300mPa·S以上となるように配合することが好ましい。これによって流動体塗布液に重たい顔料（酸化チタン等）等の色材を配合してもこれらの沈降を抑制し易く、又、紙等の被塗布体にインキ（流動体）を塗布した場合、構造粘性を有することにより被塗布体上の「にじみ」が抑制できる効果がある。低剪断速度領域では見かけ上の粘度が増大し顔料の沈降を抑制し、筆記時には先端のボールの回転によって剪断速度が上がり見かけ上の粘度が下がりスムーズにインクが流出する。このゲル強度は使用する色材（顔料等）の粒子径、比重により適宜調整される。

【0014】本発明では、塗布具の収容管内に上記の流動体塗布液（特にゲル状粘性流動体）が収容され、かつ、該流動体塗布液と相溶性のない難揮発性の液状物が流動体塗布液の末端部可動栓として接触状態で収容され、該可動栓の後方収容管内を大気解放させることを特徴とする。これによって可動栓は流動体塗布液の消費に

つれて流動体塗布液に追従して移動し可動栓としの作用をなすことになる。本発明で使用されるかかる可動栓を形成する難揮発性の液状物としては、「塗布される流動体と相溶しないこと」と「揮発しにくいこと」の2つの性能が要求される。

【0015】かかる2つの性能を満足する可動栓として好適な難揮発性の液状物としては、下記B群：グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アルキレングリコールアルキルエーテル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、グリセリンのアルキレンオキサイド付加物、ジグリセリンのアルキレンオキサイド付加物、ポリグリセリンのアルキレンオキサイド付加物から選ばれる少なくとも一種以上の高極性且つ難揮発性の液状物が最も好ましいことが見出された。

【0016】本発明では、上記した難揮発性の液状物を流動体塗布液の末端部にそのまま液層として接触した状態で収容して可動栓としてもよい。この時の液層の高さは20～30mm程度となるようすることが望ましい。但し、収容管の内径があまりに大きい場合には可動栓の液が流動体塗布液へ移行する可能性がある。その他に本発明の好ましい可動栓としては、難揮発性の液状物に前記した構造粘性付与剤を添加してゲル状構造粘性体として流動体塗布液の末端部に接触した状態で収容する場合である。この場合の液層の高さは10～15mm程度でよく、ゲル状構造粘性体の可動栓が流動体塗布液への移行が起りにくくなり、逆流防止体としての品質を維持でき、流動体塗布液の長期間の品質劣化を防止する効果がある。

【0017】本発明では、パイプ状容器内に上記した難揮発性の液状物を流動体塗布液の末端部にそのまま液層として接触した状態で収容して可動栓としてもよい。この場合、パイプ状容器の内径が小さい場合（筆記具、修正液容器用途としては通常2mm以下）であれば、流動体塗布液及び可動栓とも特に構造粘性を与えずとも、流動体塗布液及び可動栓が有する表面張力によりパイプ状容器内において各々安定して収容される。しかし、パイプ状容器内に多量の流動体塗布液を収容すべくパイプ状容器の内径を大きくした場合（筆記具、修正液容器用途としては通常3mm以上）、そのままでパイプ状容器を横向き又は逆さにしたときにフォローアーの液面が切れる等の問題が発生してしまう。そこで、可動栓を構造粘性を有するものとしたり、可動栓をスポンジ状連続多孔体に難揮発性液状物を含浸させたものとすることにより、流動体塗布液及び可動栓共々パイプ状容器内において安定して収容することを可能となし、本発明の逆流防止構造としての品質を維持し、流動体塗布液の長期間の品質劣化を防止する効果がある。

【0018】特に好ましい可動栓としては、難揮発性の液状物を、ポリウレタンフォームの様な連続気泡性発泡

体に含浸させた状態で用いることである。例えば収容管の内径に近似して高さ10～15mm程度の円柱状としてスポンジ状連続多孔体に含浸させたものを流動体塗布液の末端部に接触した状態で収容する。この場合は、収容管の内径の大小に関わりなく可動栓の耐衝撃性が高まり、スポンジ等の連続多孔体中で難揮発性の液状物の流动が抑制される。特に、可動栓が流動体塗布液へ移行することがなく物理的にも流動体塗布液とはさらに交わりにくくなり、逆流防止体としての品質を更に高めて維持でき、流動体塗布液の長期間の品質劣化を防止する効果がある。

【0019】

【実施例】以下に実施例によって、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこの実施例によって何等限定されるものではない。

【0020】<非ゲル状の流動体塗布液に液体可動栓を使用した場合の実施例>

#### 実施例1

先端に流出抑制機構としてボールペン型チップを具備し、内部に内径5mm、外径7mmのナイロン12からなるパイプ状の収容管を具備した塗布具の該収容管に、次の配合組成物を混合分散させた非ゲル状の流動体Aを約2g注入した。

#### 流動体A

・メチルシクロヘキサン（A群）	40部
・アクリル樹脂	10部
・二酸化チタン（顔料）	50部

更に収容管の流動体Aの末端部にグリセリンからなる液体可動栓を0.4g接触状態で収容し、該可動栓の後方収容管内を小孔を介して大気開放した。このサンプルを50°Cのオーブンに入れ、1ヶ月後に重量変化と先端からの塗布状況について観察した。その結果を表1に示す。

【0021】<非ゲル状の流動体塗布液にスポンジ状可動栓を使用した場合の実施例>

#### 実施例2

先端に流出抑制機構としてボールペン型チップを具備し、内部に内径5mm、外径7mmのナイロン12からなるパイプ状の収容管を具備した塗布具の該収容管に、次の配合組成物を混合分散させて非ゲル状の流動体Aとしたものを約2g注入した。

#### 流動体A

・メチルシクロヘキサン（A群）	40部
・アクリル樹脂	10部
・二酸化チタン（顔料）	50部

更に収容管の流動体Aの末端部にジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物（SC-E750：坂本薬品工業株式会社製）0.4gを外径5mm、高さ10mmの円柱状のポリウレタンフォームに含浸させたものからなる可動栓を接触状態で収容し、該可動栓の後方収

容管内を小孔を介して大気開放した。このサンプルを50°Cのオーブンに入れ、1ヶ月後に重量変化と先端からの塗布状況について観察した。その結果を表1に示す。

#### 【0022】実施例3

実施例2におけるメチルシクロヘキサンをエチルシクロヘキサンに変更した他は実施例1と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表1に示す。

#### 【0023】実施例4

実施例2におけるメチルシクロヘキサンをn-ヘキサンに、ジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をグリセリンに変更した他は実施例1と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表1に示す。

#### 【0024】実施例5

実施例2におけるメチルシクロヘキサンをn-ヘプタンに、ジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をジグリセリンに変更した他は実施例1と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表1に示す。

#### 【0025】実施例6

実施例2におけるメチルシクロヘキサンをn-オクタンに、ジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をポリグリセリン（ポグリセリン#310：坂本薬品工業株式会社製）に変更した他は実施例1と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表1に示す。

#### 【0026】実施例7

実施例2におけるメチルシクロヘキサンをイソオクタンに、ジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をポリエチレングリコールに変更した他は実施例1と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表1に示す。

#### 【0027】実施例8

実施例2におけるメチルシクロヘキサンをシクロヘキサンに、ジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をポリプロピレングリコールに変更した他は実施例1と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表1に示す。

#### 【0028】実施例9

実施例2におけるメチルシクロヘキサンをトルエンに、ジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をポリグリセリン脂肪酸エステル（ヘキサグリセリンペニタオレイルエステル（SY-グリスターPO-500：坂本薬品工業株式会社製））に変更した他は実施例1と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表1に示す。

#### 【0029】実施例10

実施例2におけるメチルシクロヘキサンをキシレンに、ジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物を

ジグリセリンのアルキレンオキサイド付加物（ジグリセリンのプロピレンオキサイド9mol付加物（SY-DP9：坂本薬品工業株式会社製））に変更した他は実施例1と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表1に示す。

#### 【0030】実施例11

実施例2におけるジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をアルキレングリコールアルキルエーテルに変更した他は実施例1と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表1に示す。

#### 【0031】実施例12

実施例2におけるジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をジグリセリンのアルキレンオキサイド付加物（ジグリセリンのプロピレンオキサイド9mol付加物（SY-D9：坂本薬品工業株式会社製））に変更した他は実施例1と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表1に示す。

#### 【0032】実施例13

実施例2におけるジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をジグリセリンのアルキレンオキサイド付加物（ジグリセリンのプロピレンオキサイド20mol付加物（SC-E1000：坂本薬品工業株式会社製））に変更した他は実施例1と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表1に示す。

#### 【0033】実施例14

実施例2におけるジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をポリグリセリンのアルキレンオキサイド付加物に変更した他は実施例1と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表1に示す。

#### 【0034】<ゲル状の流動体塗布液にゲル状可動栓を使用した場合の実施例>

##### 実施例15

先端に流出抑制機構としてボールペン型チップを具備し、内部に内径5mm、外径7mmのナイロン12からなるパイプ状の収容管を具備した塗布具の収容管に、次の配合組成物を混合分散した後、微粉末シリカ（AEROSIL R972：日本アエロジル株式会社製）を1部添加し混合分散したものをインクAとして約2g注入した。この塗布液の25°Cにおける剪断速度における粘度を測定した。

##### 流動体A

- ・メチルシクロヘキサン（A群） 40部
- ・アクリル樹脂 10部
- ・二酸化チタン（顔料） 50部

更に収容管の流動体Aの末端部にジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物（SC-E750：坂本薬品工業株式会社製）95部に微粉末シリカ、アルミニウム

の混合物（COK84：日本アエロジル株式会社製）を5部混合分散したゲル状物を可動栓として0.4g注入し接触状態で収容し、該可動栓の後方収容管内を小孔を介して大気解放した。このサンプルを50°Cのオーブンに入れ、1ヶ月後に重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表2に示す。

#### 【0035】実施例16

実施例15におけるメチルシクロヘキサンをエチルシクロヘキサンに、微粉末シリカ（AEROSIL R972：日本アエロジル株式会社製）1部を有機処理ペントナイト（BENTONE SD-1：NLケミカルズ社製）0.5部に変更した他は実施例15と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表2に示す。

#### 【0036】実施例17

実施例15におけるメチルシクロヘキサンをn-ヘキサンに、微粉末シリカ（AEROSIL R972：日本アエロジル株式会社製）1部をN-ラウロイル- $\alpha$ ,  $\gamma$ -ジ- $n$ ブチルアミド（GP-1：味の素株式会社製）0.5部に、ジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をグリセリンに変更した他は実施例15と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表2に示す。

#### 【0037】実施例18

実施例15におけるメチルシクロヘキサンをn-ヘプタンに、微粉末シリカ（AEROSIL R972：日本アエロジル株式会社製）1部をポリエチレンワックス（サンワックス151P：三洋化成株式会社製）5部に、ジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をジグリセリンに変更した他は実施例15と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表2に示す。

#### 【0038】実施例19

実施例15におけるメチルシクロヘキサンをn-オクタンに、微粉末シリカ（AEROSIL R972：日本アエロジル株式会社製）1部を硬化ひまし油0.5部に、ジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をポリグリセリン（ポグリセリン#310：坂本薬品工業株式会社製）に変更した他は実施例15と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表2に示す。

#### 【0039】実施例20

実施例15におけるメチルシクロヘキサンをイソオクタンに、微粉末シリカ（AEROSIL R972：日本アエロジル株式会社製）1部を12ヒドロキシステアリン酸0.5部に、ジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をポリエチレングリコールに変更した他は実施例15と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表2に示す。

#### 【0040】実施例21

実施例15におけるメチルシクロヘキサンをシクロヘキサンに、ジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をポリプロピレングリコールに変更した他は実施例15と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表2に示す。

#### 【0041】実施例22

実施例15におけるメチルシクロヘキサンをトルエンに、ジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をポリグリセリン脂肪酸エステル（ヘキサグリセリンペントオレイルエステル（SY-グリスターPO-500：坂本薬品工業株式会社製）に変更した他は実施例15と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表2に示す。

#### 【0042】実施例23

実施例15におけるメチルシクロヘキサンをキシレンに、ジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をジグリセリンのアルキレンオキサイド付加物（ジグリセリンのプロピレンオキサイド9mol付加物（SY-DP9：坂本薬品工業株式会社製）に変更した他は実施例15と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表2に示す。

#### 【0043】実施例24

実施例15におけるジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をアルキレングリコールエーテルに変更した他は実施例15と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表2に示す。

#### 【0044】実施例25

実施例15におけるジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をジグリセリンのアルキレンオキサイド付加物（ジグリセリンのプロピレンオキサイド9mol付加物（SY-DP9：坂本薬品工業株式会社製）に変更した他は実施例15と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表2に示す。

#### 【0045】実施例26

実施例15におけるジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をジグリセリンのプロピレンオキサイド20mol付加物（SC-E1000：坂本薬品工業株式会社製）に変更した他は実施例15と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表2に示す。

#### 【0046】実施例27

実施例15におけるジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をポリグリセリンのアルキレンオキサイド付加物に変更した他は実施例15と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表2に示す。

#### 【0047】比較例1

実施例2におけるジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物を鉱物油67部、ポリブテン30部、微粉末シリカ3部からなる混合分散物に変更した他は実施

11  
例1と同様にサンプルを作成し、同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について評価した。結果を表3に示す。

## 【0048】比較例2

実施例2におけるジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をメチルポリシロキサン97部、微粉末シリカ3部からなる混合分散物に変更した他は実施例1と同様にサンプルを作成し、同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について評価した。結果を表3に示す。

## 【0049】比較例3

先端に流出抑制機構としてボールペン型チップを具備した密閉容器に、実施例1における流動体Aを2g注入し、このサンプルを50°Cのオープンに入れ、1ヶ月後に重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表3に示す。

## 【0050】比較例4

実施例15における可動栓を鉛油67部、ポリブテン30部、微粉末シリカ3部からなる混合分散物に変更した他は実施例15と同様にサンプルを作成し、同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について評価した。\*

\* 結果を表3に示す。

## 【0051】比較例5

実施例15における可動栓をメチルポリシロキサン97部、微粉末シリカ3部からなる混合分散物に変更した他は実施例15と同様にサンプルを作成し、同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について評価した。結果を表3に示す。

## 【0052】比較例6

実施例15におけるインクAの微粉末シリカ1部を3部に増加して添加してゲル強度が強すぎるインクとした他は実施例15と同様にサンプルを作成し、同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について評価した。結果を表3に示す。

## 【0053】比較例7

先端に流出抑制機構としてボールペン型チップを具備した密閉容器に、実施例15における流動体Aを2g注入し、このサンプルを50°Cのオープンに入れ、1ヶ月後に重量変化と先端からの塗布状況について観察した。その結果を表3に示す。

## 【0054】

## 【表1】

	50°C 1ヵ月後 の揮発量	筆記特性		粘度 (mPa·S)	
		40°C	5°C	400 S <sup>-1</sup>	5 S <sup>-1</sup>
実施例 1	1 0 m g	良好	良好		
実施例 2	1 0	良好	良好		
実施例 3	1 2	良好	良好		
実施例 4	1 1	良好	良好		
実施例 5	1 0	良好	良好		
実施例 6	1 3	良好	良好		
実施例 7	1 1	良好	良好		
実施例 8	1 3	良好	良好		
実施例 9	1 5	良好	良好		
実施例 10	1 0	良好	良好		
実施例 11	1 1	良好	良好		
実施例 12	1 3	良好	良好		
実施例 13	1 3	良好	良好		
実施例 14	1 1	良好	良好		

## 【0055】

## ※※【表2】

	50°C 1ヵ月後 の揮発量	筆記特性		粘度 (mPa·S)	
		40°C	5°C	400 S <sup>-1</sup>	5 S <sup>-1</sup>
実施例 15	1 0 m g	良好	良好	9.5	2100
実施例 16	1 2	良好	良好	12.0	1860
実施例 17	1 1	良好	良好	10.5	1850
実施例 18	1 0	良好	良好	14.0	2100
実施例 19	1 3	良好	良好	11.0	2050
実施例 20	1 1	良好	良好	9.0	2300
実施例 21	1 3	良好	良好	9.5	2100
実施例 22	1 5	良好	良好	9.5	2100
実施例 23	1 0	良好	良好	9.5	2100
実施例 24	1 1	良好	良好	9.5	2100
実施例 25	1 3	良好	良好	9.5	2100
実施例 26	1 3	良好	良好	9.5	2100
実施例 27	1 1	良好	良好	9.5	2100

## 【0056】

## ★★【表3】

	50°C 1ヵ月後 の揮発量	筆記特性		粘度 (mPa·S)	
		40°C	5°C	400 S <sup>-1</sup>	5 S <sup>-1</sup>
比較例 1	8 0 0 m g	↑'347.7'	↑'347.7'		
比較例 2	8 0 0	↑'347.7'	↑'347.7'		
比較例 3	5	流出過多	流出過少		
比較例 4	8 0 0	↑'347.7'	↑'347.7'	9.5	2100
比較例 5	8 0 0	↑'347.7'	↑'347.7'	9.5	2100
比較例 6	1 0	X	X	25.0	4200
比較例 7	5	流出過多	流出過少	9.5	2100

## 【0057】

【発明の効果】以上説明した本発明によると、塗布具の収容管内に、揮発性有機溶媒を含有する流動体塗布液が収容され、かつ、該流動体塗布液と相溶性のない難揮発性の液状物が流動体塗布液の末端部可動栓として接触状態で収容され、該可動栓の後方収容管内が大気開放されていることで、流動体塗布液が可動栓と相溶したり、可動栓を通過して揮発したりすることがない。従って本発明における可動栓は、流動体塗布液の消費につれて塗布液に追従してスムーズに移動し外気温の変化に左右され\*10

\* ることなく逆流防止効果に優れる。また、本発明では、特に末端部可動栓として構造粘性付与剤が添加されたゲル状構造粘性体や難揮発性の液状物を円柱状の連続多孔体に含浸させたものでは、更に可動栓が流動体塗布液への移行が起こりにくくなり、逆流防止体としての品質を維持でき、流動体塗布液の長期間の品質劣化を防止する効果がある。なお、本発明はボールペンのように交換可能なリフィールを有する流出抑制機構に適用した場合も同様の効果を発揮するものである。

## フロントページの続き

(72)発明者 小野 誠

群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式  
会社群馬研究開発センター内

F ターム(参考) 2C350 GA03 GA04 NA11

3E014 PA01 PB03 PE30 PF10

4F042 AA01 FA27 FA30

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成14年7月10日(2002.7.10)

【公開番号】特開2000-343875(P2000-343875A)

【公開日】平成12年12月12日(2000.12.12)

【年通号数】公開特許公報12-3439

【出願番号】特願平11-157089

【国際特許分類第7版】

B43K	7/02	
A45D	34/04	540
B05C	17/00	
B43K	8/02	
B65D	83/00	

【F I】

B43K	7/02	B
A45D	34/04	540
B05C	17/00	
B43K	8/02	F
B65D	83/00	J

【手続補正書】

【提出日】平成14年4月15日(2002.4.15)

5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】先端に流動体塗布液の流出抑制機能を具備する塗布具の収容管内に、下記A群:n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、トルエン、キシレンから選ばれる少なくとも一種以上の有機溶媒を含有する流動体塗布液が収容され、かつ、該流動体塗布液と相溶性のない下記B群:グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリブロビレングリコール、アルキレングリコールアルキルエーテル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、グリセリンのアルキレンオキサイド付加物、ジグリセリンのアルキレンオキ사이ド付加物、ポリグリセリンのアルキレンオキサイド付加物から選ばれる少なくとも一種以上の難揮発性の液状物が流動体塗布液の末端部可動栓として接触状態で収容され、該可動栓の後方収容管内が大気開放されていることを特徴とする流動体塗布具。

【請求項2】流動体塗布液は、構造粘性付与材が添加された温度25°C、剪断速度400S<sup>-1</sup>において200mPa·s以下、剪断速度5S<sup>-1</sup>において300mPa

· S以上の粘性を有するゲル状物である請求項1記載の色材含有塗布具。

【請求項3】末端部可動栓は、難揮発性の液状物に構造粘性付与材が添加されたゲル状構造粘性体である請求項1又は2に記載の流動体塗布具。

【請求項4】末端部可動栓は、難揮発性の液状物を円柱状のスponジ状連続多孔体に含浸させたものである請求項1又は2に記載の流動体塗布具。

【請求項5】構造粘性付与剤が、微粉末シリカ、有機処理ペントナイト、12ヒドロキシステアリン酸及びその誘導体、硬化ひまし油及びその誘導体、N-ラウロイル-L-グルタミン酸-α、アージ-n-ブチルアミド、バラフィンワックス、ポリエチレンワックスから選ばれる少なくとも一つである請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の流動体塗布具。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】本発明では、上記した塗布する流動体をそのまま使用してもよいが、好ましくは特にゲル状粘性体として使用することが望ましい。ゲル状粘性体とするには、上記した流動体に構造粘性付与剤を配合する。通常粘性付与剤として多種多様の物質が使用されているが、本発明者による検討の結果によると上記のA群からなる有機溶媒に対しては、微粉末シリカ、有機処理ペントナイト、12ヒドロキシステアリン酸及びその誘導体、硬

化ひまし油及びその誘導体、N-ラウロイル-L-グルタミン酸- $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジ-n-ブチルアミド、バラフインワックス、ポリエチレンワックスから選択された少なくとも一つの使用が有効であった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】実施例17

実施例15におけるメチルシクロヘキサンをn-ヘキサンに、微粉末シリカ(AEROSIL R972:日本アエロジル株式会社製)1部をN-ラウロイル-L-グルタミン酸- $\alpha$ 、 $\gamma$ -ジ-n-ブチルアミド(GP-1:味の素株式会社製)0.5部に、ジグリセリンのエチレンオキサイド13mol付加物をグリセリンに変更した他は実施例15と同一条件にて重量変化と先端からの塗布状況について観察した。結果を表2に示す。